

PC/IB05/03251

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 03 NOV 2005

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年11月 1日

出願番号  
Application Number: 特願2004-318091

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

JP2004-318091

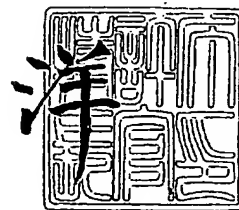
出願人  
Applicant(s): 日産自動車株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2005年 8月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3069135

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NM04-00116  
【提出日】 平成16年11月 1日  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【国際特許分類】 H01G 4/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 齋藤 崇実  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 堀江 英明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
    【氏名】 金子 健人  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003997  
    【氏名又は名称】 日産自動車株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100072349  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 八田 幹雄  
    【電話番号】 03-3230-4766  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110995  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 奈良 泰男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100111464  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 齋藤 悦子  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100114649  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 宇谷 勝幸  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100124615  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 藤井 敏史  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 001719  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

バイポーラ電池用両面塗り電極を用いるバイポーラ電池電極の製造方法において、集電体の一方の面に潰れ難い活物質を先に塗布、プレスし、その後、残りの面に潰れ易い活物質を塗布、プレスすることを特徴とする方法。

【請求項 2】

集電体の一方の面に負極用活物質を先に塗布、プレスし、その後、残りの面に正極用活物質を塗布、プレスすることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】電池電極の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、バイポーラ電池電極の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、先端電子産業の発達により電池の需要が増大している。特に、高エネルギー密度を有する電池が要求されている。かかる電池の一つとして、集電体の一方の面に正極用活物質を、残りの面に負極用活物質を塗布した電極を利用するバイポーラ電池が提案されている。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

従来のバイポーラ電池用電極の製造方法では、正負極両面塗布後にプレスを行っていた。このプレスにより、活物質層と集電体との間に適度な強度を与えるとともに、活物質層全体の厚みを所定の範囲に調整していた。

## 【0004】

しかしながら、得られた電池について、予定していた電池性能が十分に得られない場合があった。そこで、プレスについて鋭意検討した結果、活物質の材料によって、同じ圧力でプレスしても、プレス後の正極活物質層と負極活物質層の厚みが相違することを見出した。

## 【0005】

本発明の目的は、活物質層に適正なプレスを行って、レート特性を改善することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記目的を達成するため、バイポーラ電池用両面塗り電極を用いるバイポーラ電池電極の製造方法において、集電体の一方の面に潰れ難い活物質を先に塗布、プレスし、その後、残りの面に潰れ易い活物質を塗布、プレスすることを特徴とする方法を考案した。

## 【発明の効果】

## 【0007】

バイポーラ電池用両面塗り電極を用いるバイポーラ電池電極の製造方法において、集電体の一方の面に潰れ難い活物質を先に塗布、プレスし、その後、残りの面に潰れ易い活物質を塗布、プレスすることを特徴とするので、それぞれの活物質層に適切なプレスを行って、最適なレート特性を付与することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

バイポーラ電池は、公知のバイポーラ電池を用いることができるが、リチウムイオン電池を代表例として説明する。

## 【0009】

バイポーラ電池に用いる電極は、集電体または集電箔の一方の面に正極用活物質層を積層し、残りの片面に負極用活物質層を積層した構造である。

## 【0010】

本発明で用いられる集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができる。例えば、アルミニウム箔、ステンレス鋼（SUS）箔、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、SUSとアルミニウムのクラッド材あるいはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく用いられる。集電体の厚さは、通常、1～100 $\mu$ m程度である。

## 【0011】

本発明で用いられる正極用活物質としては、特に制限されるものではなく、従来公知の材料、例えば、遷移金属とリチウムとの複合酸化物を好適に使用できる。具体的には、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などの $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物、 $\text{LiCoO}_2$  などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  などの $\text{Li} \cdot \text{Cr}$ 系複合酸化物など、 $\text{LiNiO}_2$  などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、 $\text{LiFeO}_2$  などの $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 系複合酸化物およびこれらの遷移金属の一部を他の元素により置換したもの（例えば、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) 等）などを使用できる。

#### 【0012】

さらに必要に応じて、電子伝導性を高めるためのアセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイトなどの導電助剤；ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴムなどのバインダ；ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、それらの共重合体などの固体電解質； $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ などのイオン伝導性を高めるための電解質支持塩などを用いることができる。なお、正極用活物質層の膜厚は、通常、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度である。

#### 【0013】

本発明で用いられる負極用活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、リチウム遷移金属複合酸化物、炭素材料、酸化物材料などから適宜選択することができる。さらに必要に応じて、電子伝導性を高めるための導電助剤、バインダ、固体電解質、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩などを用いることができる。なお、負極用活物質層の膜厚は、通常、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度である。

#### 【0014】

かかるバイポーラ電極の正極用活物質層とその他のバイポーラ電極の負極用活物質層との間に、電解質層を挟んで単電池を作製する。これらの単電池を積層して積層電池であるバイポーラ電池を作製する。ここで、電解質には、液体電解質、ゲル電解質、固体電解質などの公知の電解質を用いることができる。

#### 【0015】

リチウムイオン電池では、高出力を達成するためには電極の設計が重要である。特に、電極の活物質層の空孔率が重要である。ここで、空孔率は次式に基づいて求める：空孔率 =  $(A - B) / A$

ここで、A：活物質層の体積（層の厚み×層の縦×層の横）

B：活物質の質量／活物質の真密度。

#### 【0016】

なお、Bの活物質の質量は、最初に塗布した活物質の質量（活物質層が片面に付いた集電体の質量－集電体の質量）、その後塗布した活物質の質量（活物質層が両面に付いた集電体の質量－活物質層が片面に付いた集電体の質量）をそれぞれ用いる。活物質の真密度は、活物質が単一成分からなる場合にはその成分の真密度を、複数の成分からなる場合には、各成分の真密度とその質量比との積を求め、その総和を真密度とする。溶媒については、乾燥して全部蒸発したものとみなし、計算には加えない。

#### 【0017】

そこで、集電体の片面に正極用活物質または負極用活物質を塗布し、乾燥した電極をそれぞれ作製し、空孔率との関係を調べた。ここで、正極は、正極活物質として $\text{LiM}_2\text{O}_4$ 、導電材としてカーボンブラック、バインダとしてPVdF、溶媒としてNMPを用いてスラリー化し、ステンレス鋼製箔からなる集電体の片面に塗布、乾燥して、作製した。負極は、負極用活物質としてハードカーボン、バインダとしてPVdF、溶媒としてNMPを用いてスラリー化し、別のステンレス鋼製箔からなる集電体の片面に塗布、乾燥して、作製した。このようにして得られた電極について、プレスして活物質層の空孔率を調べた。電極の作製は、後述の実施例に準じて行った。

#### 【0018】

図1はプレス圧と活物質層の空孔率との関係を示すグラフである。図1において、特定

の圧力でプレスを行えば、正極と負極とは、空孔率は同じとなるが、その他の圧力では空孔率が相違することがわかる。すなわち、正極ではプレス圧の上昇とともに徐々に空孔率が低下する傾向にある。それに対し、負極では最初にプレス圧の上昇とともに急激に空孔率が低下し、その後徐々に低下する傾向にあることがわかる。

#### 【0019】

また、空孔率は電極内におけるリチウムイオン量を決めることでもあり、レート（負荷）特性に大きく影響する。そこで、空孔率とレート特性との関係を調べた。

#### 【0020】

図2は空孔率とレート特性との関係を示すグラフである。図2において、正極および負極がそれぞれ極大値を有するが、その極大値を示す空孔率が相違することがわかる。すなわち、正極および負極について、それぞれ、適切な空孔率を選択することによって、電極特性を最大限に引き出すことができる。

#### 【0021】

さらに、レート特性とプレス圧との関係について、考察してみる。図2において、最大のレートを示す空孔率は、正極では40%、負極では32%である。一方、図1において、上記それぞれの空孔率を示すプレス圧は、正極では200MPa、負極では500MPa程である。正極と負極について別々にプレスをする場合に、仮に、正極側を最初にプレスし、その後に負極側を再プレスすると、正極では200MPaで最大レート値を示すことから、その後さらに負極側の再プレスを500MPaで行うと、正極側ではさらに500MPaのプレスの影響を受け、空孔率が低下するとともにレート値も低下してしまう。そこで、最適なレート値を得るためには、プレス圧の大きい負極側を先にプレスし、その後正極側をプレスすればよいことがわかる。また、プレス圧が大きいということは活物質層が潰れ難いことを、プレス圧が小さいということは活物質層が潰れ易いことを意味しているといえる。

#### 【0022】

活物質層が潰れ難いまたは潰れ易い、すなわち、集電体への活物質の塗布、プレスの順序について次の方法で評価することができる。

#### 【0023】

(1) 集電体の片面に正極用活物質を塗布、乾燥して正極前駆体を作製し、別の集電体の片面に負極用活物質を塗布、乾燥して負極前駆体を作製する。

#### 【0024】

(2) 正極前駆体および負極前駆体について、それぞれプレスをおこなって、空孔率を求める。

#### 【0025】

(3) 次に、プレスした正極前駆体および負極前駆体について、それぞれにレート特性を求める。

#### 【0026】

(4) レート特性の最大値を示す空孔率を求め、該空孔率に対応する最適なプレス圧をそれぞれ求める。

#### 【0027】

その結果、プレス圧の大きい方を活物質層が潰れ難いとして、先に塗布、プレスを行い、その後、プレス圧の小さい方を塗布、再プレスすればよいことがわかる。それによって、正極および負極について、それぞれ最適なレート特性を発揮させることができる。

#### 【0028】

もちろん、活物質層に用いる材料の粒子径、強度、組成などが類似する場合には、プレス後類似の空孔率が得られることが予測されることから、空孔率を求めることなく、レート特性を直接求める簡易的な方法を採用してもよい。

#### 【0029】

そこで、この知見に基づいて、バイポーラ電池用両面塗り電極を用いるバイポーラ電池電極の製造方法において、集電体の一方の面に潰れ難い活物質を先に塗布、プレスし、そ

の後、残りの面に潰れ易い活物質を塗布、再プレスする。ここで、塗布はダイコートなどの公知の方法を、プレスは活物質層の全面を圧縮することができれば特に制限はされることなく電池の分野で用いられている方法で実施できる。

#### 【0030】

図3はプレスの工程を示す図面である。図3において、理解し易くするため、活物質を円で示す。図3Aは本発明のプレス工程を説明する概略図である。図3Aにおいて、(a)は集電体1の下側に潰れ難い活物質3を塗布した後の状態、(b)はプレス後の状態、(c)は集電体1の上側に潰れ易い活物質5を塗布した後の状態、(d)は再プレス後の状態を示す。(d)において、集電体1の下側の活物質3層は、再プレス後においても、プレス後と実質的に同じ状態であることがわかる。図3Bは比較のため正負極両面塗布後にプレスをする工程を説明する概略図である。図3Bにおいて、(e)は集電体1の両面に正極用活物質と負極用活物質をそれぞれ塗布した後の状態、(f)はプレス後の状態を示す。ここで、(f)において、集電体1の上側の潰れ易い活物質5層は、空孔率が小さく、イオン保持、通過する領域が小さく、抵抗も大きい、一方、下側の潰れ難い活物質3層は、空孔率が大きく、電子抵抗も大きいといえる。

#### 【0031】

プレスする際に、負極活物質としてハードカーボンなどの硬い材料を用いる場合には、集電体の一方の面に負極用活物質を先に塗布、プレスし、その後、残りの面に正極用活物質を塗布、再プレスすることが好ましい。

#### 【0032】

なお、プレスは、通常、室温または常温で行うが、材料が変形または変質しない温度、例えば常温～130℃で実施してもよい。温度を上げることによってプレス時間を短縮することができるからである。その場合にも、図1および2に示される関係を利用することができる。

#### 【0033】

このように、集電体に塗布した活物質層を、それぞれ最適な条件でプレスし、最適な空孔率を実現することによって、良好な電子伝導性を確保でき、かつ、良好なイオンの流れを確保することができる。その結果、高出力バイポーラ電池を作製することができる。

#### 【実施例】

##### 【0034】

##### (実施例1)

##### <正極スラリー>

正極活物質( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )100gと導電材(カーボンブラック)5gを量り取り、バインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)5gを加え、ミキサーで混合した。さらに、粘度が7000cPになるように溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を適量加え、真空混合してスラリーを調製した。

##### 【0035】

##### <負極スラリー>

負極活物質としてハードカーボン90質量%、バインダとしてPVdF10質量%に、溶媒としてNMPを加え、混合した。さらに、粘度が7000cPになるように溶媒としてNMPを適量加え、真空混合してスラリーを調製した。

##### 【0036】

##### <塗布・プレス>

最初に、負極スラリーをステンレス集電体上にアプリケーターで塗布し、乾燥機を用い80℃で乾燥した。さらに、負極空孔率32%になるようにプレスを行った。このときのプレス圧は500MPaであった。作成した電極の1部は負極側末端用電極として用いるため、裏面の塗布は行わなかった。

##### 【0037】

次に、上記作製した電極の裏面に正極スラリーを塗布し、乾燥機を用い80℃で乾燥した。さらに、正極空孔率が40%になるようにプレスを行った。このときのプレス圧は2

0.0 MPaであった。また、正極側末端電極用としてステンレス集電体上に正極スラリーを塗布し、乾燥機を用い80℃で乾燥した。さらに、正極空孔率が40%になるようにプレスを行った。このときのプレス圧は2.0 MPaであった。

#### 【0038】

##### <電解質作成>

電解質層は、厚さ50  $\mu$ mのポリプロピレン (PP) 不織布に、イオン伝導性高分子マトリックスの前駆体である平均分子量 (Mw) 7500~9000のモノマー溶液 (ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの共重合体) 10質量%、電解液として混合比1:3のエチレンカーボネート (EC) +ジメチルカーボネート (DMC) に1.0 mol/lのLiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (LiBETI) を溶解させたもの90質量%、および重合開始剤ベンジルジメチルケタール (BDK) からなるプレゲル溶液を浸透させて、石英ガラス基板に挟み込み紫外線を15分照射して前駆体を架橋させて、ゲルポリマー電解質層を得た。

#### 【0039】

##### <セル作成>

図4は2層バイポーラ電池の一例を示す概略断面図である。図4において、(i)は両面塗り電極であって、集電体1の上部に正極11が、下部に負極13が形成されている、(j)は正極片面塗り電極であって、集電体1の上部に正極11が形成されている、(k)は負極片面塗り電極であって、集電体1の下部に負極13が形成されている、(l)は電解質膜15を示し、(m)は2層バイポーラ電池であって、上から集電体1a、負極13a、電解質膜15a、正極11a、集電体1b、負極13b、電解質膜15b、正極11b、集電体1cの順に形成されている。

#### 【0040】

上記で作成した両面塗り電極(i)と、正負極それぞれの片面塗り末端電極(j)(k)を用いてセルを作成した。まず、負極片面塗り電極(k)の上に電解質層(l)を重ね、その上に両面塗り電極(i)を重ねる。さらに、電解質層(l)を重ね、その上に正極片面塗り電極(j)を重ねる。また、各層はシール材によって密閉し隔離した。

#### 【0041】

##### <電池評価>

電池作製後、正極の換算で0.2Cにて8.4Vまで充電し、0.2Cにて5.0Vまで放電を行い、電池容量を測定した。得られた容量を基準とし、100Cにて放電を行い、0.2C放電時の容量に対する100C放電時の放電率をレート特性とした。

#### 【0042】

##### (比較例1)

正負極のスラリーの作製は実施例1と同様に行った。

#### 【0043】

##### <塗布>

最初に、負極スラリーをステンレス集電体上にアプリケーションターで塗布し、乾燥機を用いて80℃で乾燥した。さらに、上記作製した電極の裏面に正極スラリーを塗布し、乾燥機を用い80℃で乾燥した。

#### 【0044】

##### <プレス>

上記で作製した正負極両面塗り電極をプレスした。このときのプレス圧は3.5 MPaで、正極の空孔率が30%、負極の空孔率が37%であった。

#### 【0045】

両面を同時にプレスしたのでは、正極および負極ともに最大レート値とすることができなかった。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【0046】

【図1】 プレス圧と正極および負極の活物質層の空孔率との関係の一例を示すグラフ



である。

【図 2】 空孔率とレート特性との関係の一例を示すグラフである。

【図 3】 プレスの工程の一例を示す図面である。

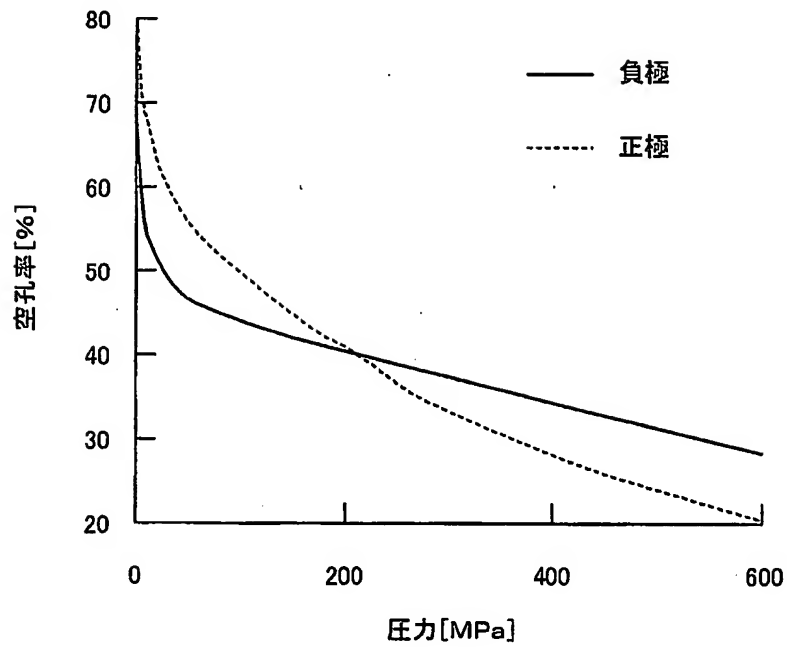
【図 4】 バイポーラ電池の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

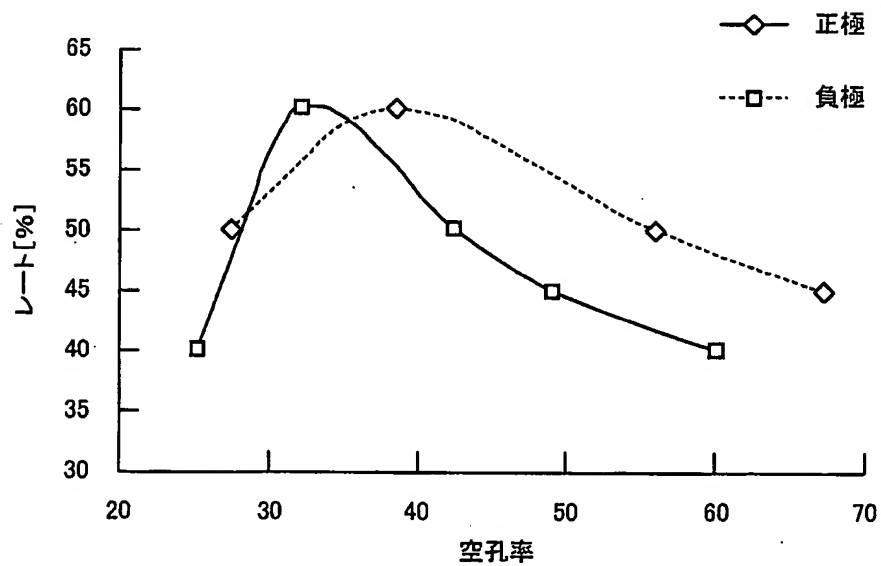
【0047】

- 1 集電体、
- 3 潰れ難い活物質、
- 5 潰れ易い活物質。

【書類名】図面  
【図1】



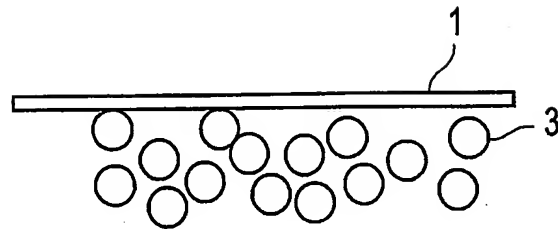
【図2】



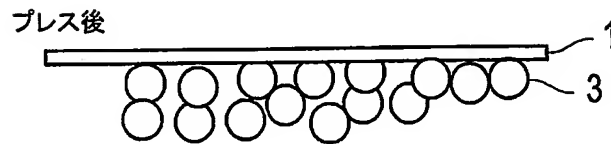
【図3】

A

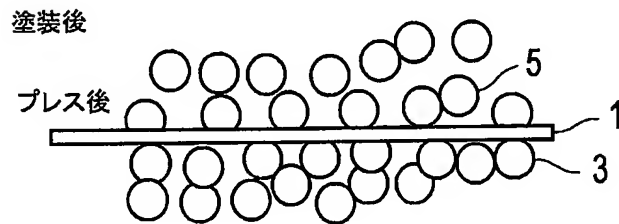
(a)



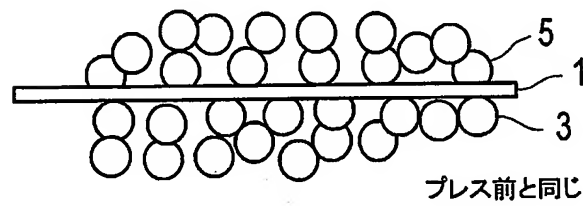
(b)



(c)

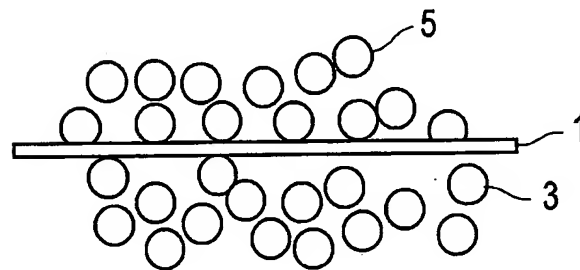


(d)

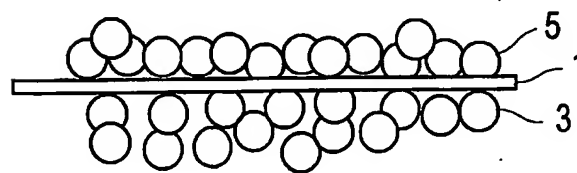


B

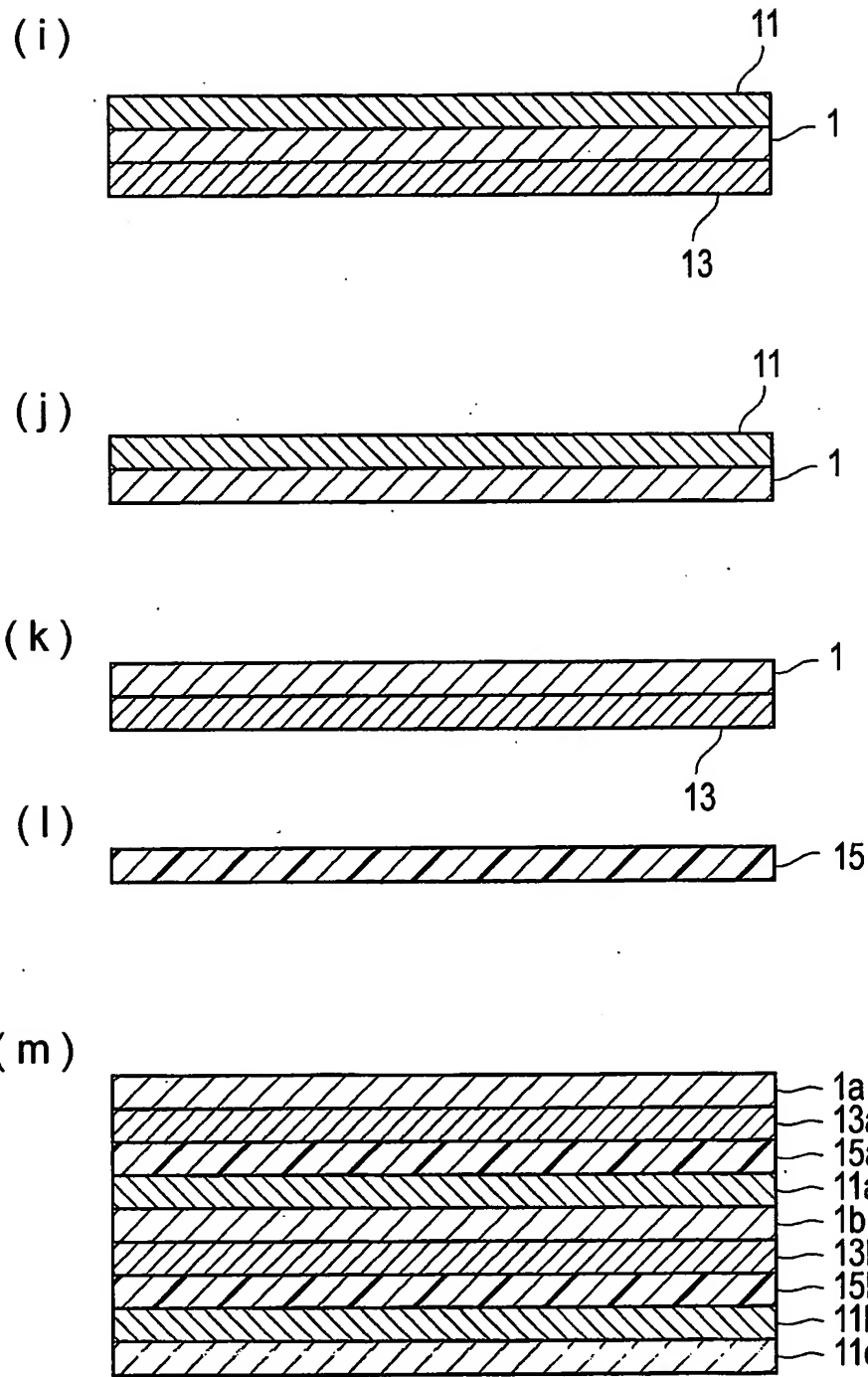
(e)



(f)



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活物質層に適正なプレスを行って、レート特性を改善する。

【解決手段】 バイポーラ電池用両面塗り電極を用いるバイポーラ電池電極の製造方法において、集電体の一方の面に潰れ難い活物質を先に塗布、プレスし、その後、残りの面に潰れ易い活物質を塗布、プレスする方法。

【選択図】 図 3

特願 2004-318091

出願人履歴情報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名

日産自動車株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**